

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001107196
PUBLICATION DATE : 17-04-01

APPLICATION DATE : 07-10-99
APPLICATION NUMBER : 11286236

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : SAGARA MASAYUKI;

INT.CL. : C22C 38/00 B23K 35/30 C22C 38/54 C22C 38/58

TITLE : AUSTENITIC STEEL WELDED JOINT EXCELLENT IN WELD CRACKING RESISTANCE AND SULFURIC ACID CORROSION RESISTANCE AND THE WELDING MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an austenitic steel welded joint excellent in weld cracking resistance and exhibiting good corrosion resistance in a sulfuric acid environment.

SOLUTION: The weld metal part of the joint is composed of a chemical composition containing $\leq 0.08\%$ C, $\leq 3\%$ Mn, $\leq 0.02\%$ P, 4 to 75% Ni, 15 to 30% Cr, $\leq 0.5\%$ Al, $\leq 0.1\%$ N, $\leq 0.1\%$ O, at least one or more kinds among Nb, Ta, Ti and Zr by 0.1 to 5% in total and 0 to 5% Co, furthermore containing Si satisfying the inequality of $Si \geq 0.15(Nb+Ta+Ti+Zr)+0.25$, Cu of 0 to 8% and also satisfying the inequality of $Cu \leq 1.5(Nb+Ta+Ti+Zr)+4.0$ and S satisfying the inequality of $S \leq 0.0015(Nb+Ta+Ti+Zr)+0.003$, and the balance substantially Fe, and in which the total content of Ni, Co and Cu satisfies the inequality of $Ni+Co+2Cu \geq 25$.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-107196

(P2001-107196A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
B 2 3 K 35/30	3 2 0	B 2 3 K 35/30	3 2 0 B
			3 2 0 Q
C 2 2 C 38/54		C 2 2 C 38/54	
38/58		38/58	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-286236

(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999.10.7)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 平田 弘征

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 相良 雅之

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手およびその溶接材料

(57) 【要約】

【課題】 硫酸環境下で良好な耐食性を示す耐溶接割れ性に優れたオーステナイト鋼溶接継手を提供する。

【解決手段】 継手の溶接金属部が、C: 0.08%以下、Mn: 3%以下、P: 0.02%以下、Ni: 4~75%、Cr: 15~30%、Al: 0.5%以下、N: 0.1%以下、O: 0.1%以下、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの少なくとも1種以上を合計で0.1~5%、Co: 0~5%を含み、さらに式「 $Si \leq 0.15(Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.25$ 」を満たすSi、0~8%以下で、かつ式「 $Cu \leq 1.5(Nb + Ta + Ti + Zr) + 4.0$ 」を満たすCu、式「 $S \leq 0.0015(Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.003$ 」を満たすSを含有し、残部が実質的にFeからなり、Ni、CoおよびCuの合計含有量が式「 $Ni + Co + 2Cu \geq 25$ 」を満たす化学組成からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】質量%で、C:0.08%以下、Mn:3%以下、P:0.02%以下、Ni:4~75%、Cr:15~30%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O(酸素):0.1%以下、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの少なくとも1種以上を合計で0.1~5%、MoまたはWのいずれか一方または両方を合計で0~20%、Co:0~5%、V:0~0.25%、

$$Si \leq 0.15 (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.25 \quad \dots \quad (1)$$

$$Cu \leq 1.5 (Nb + Ta + Ti + Zr) + 4.0 \quad \dots \quad (2)$$

$$S \leq 0.0015 (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.003 \quad \dots \quad (3)$$

$$Ni + Co + 2Cu \geq 25 \quad \dots \quad (4)$$

ここで、上記(1)~(4)式中の元素記号は、溶接金属中の各元素の含有量(質量%)を意味する。

【請求項2】母材が、質量%で、C:0.08%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:10~30%、Cr:10~30%、Cu:2~10%、Mo:1~6%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O(酸素):0.1%以下、V:0~0.25%、B:0~0.01%、Ca:0~0.01%、Mg:0~0.01%、REM:0~0.01%を含み、残部が実質的にFeからなるオーステナイト鋼であることを特徴とする請求項1に記載の耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手。

$$Ni + Co + 2Cu \geq 25 \quad \dots \quad (4)$$

ここで、(4)式中の元素記号は、溶接材料中の各元素の含有量(質量%)を意味する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボイラなどの高温装置に使用され、特に、硫酸環境で使用される耐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手とこの溶接継手を得るのに用いて好適な溶接材料に関する。

【0002】

【従来の技術】火力発電用や産業用ボイラなどの燃料として使用される石油や石炭には、硫黄が含まれている。このため、燃焼時には、排ガス中に硫黄酸化物が生成される。この硫黄酸化物は、排ガス温度が低下するとガス中の水分と反応して硫酸となって露点温度以下の部材表面で結露し、いわゆる硫酸露点腐食を生じさせる。

【0003】上記のような現象が生じるため、排ガス系に使用される熱交換器などでは、従来、結露が生じないように、排ガス温度を高温に保持するなどの対策がとられてきた。

【0004】しかし、近年のエネルギー需要の増大とその有効利用の観点から、熱エネルギーをできるだけ有効に回収するために排ガス温度が低くなる傾向があり、これに伴い、硫酸に対して耐食性を有する材料が開発されるようになってきた。

B:0~0.01%、Ca:0~0.01%、Mg:0~0.01%、REM:0~0.01%を含み、さらに下記の(1)式を満たすSi、0~8%で、かつ下記の(2)式を満たすCu、下記の(3)式を満たすSを含有し、残部が実質的にFeからなり、Ni、CoおよびCuの合計含有量が下記の(4)式を満たす化学組成からなる溶接金属部を有することを特徴とする耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手。

【請求項3】質量%で、C:0.08%以下、Si:2%以下、Mn:3%以下、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Ni:4~75%、Cr:15~30%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O(酸素):0.1%以下、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの少なくとも1種以上を合計で0.1~5%、MoまたはWのいずれか一方または両方を合計で0~20%、Co:0~5%、Cu:0~8%、V:0~0.25%、B:0~0.01%、Ca:0~0.01%、Mg:0~0.01%、REM:0~0.01%を含み、残部が実質的にFeからなり、Ni、CoおよびCuの合計含有量が下記の(4)式を満たす化学組成からなることを特徴とする溶接材料。

【0005】特に、近年では、例えば、特開平4-346638号公報や特開平6-128699号公報などに見られるように、1~5質量%のCuを添加することによって耐食性を確保するようにしたオーステナイト鋼が提案されている。

【0006】上記のようなCuを含むオーステナイト鋼を構造物として使用する場合には、母材をそのまま溶接材料として使用することや、特開平6-142980号公報に示されるような2~5質量%のCuを含む溶接材料を使用することなどが考えられる。

【0007】しかし、母材は、溶製後の圧延や熱処理により組織の調整を受け、強度の確保が図られる。これに対し、溶接金属は、ほとんどの場合、凝固ままの組織で使用されるため、元素の偏析が生じ、耐食性や強度を母材と同等にすることは本質的に容易ではない。

【0008】したがって、母材と同じ化学組成の溶接材料を用いた場合は、一般的に溶接金属の耐食性や強度が母材に比べて劣り、所望の性能を備えた溶接継手は得られ難い。また、上記の特開平6-142980号公報に示されるCuを含む溶接材料を用いた場合は、高温での強度は確保されるが、硫酸環境での耐食性が十分な溶接継手が得られないという問題があった。さらに、上記の特開平4-346638号公報や特開平6-128699号公報に示されるCuを含むオーステナイト鋼は、溶

接割れ感受性が高く、凝固割れ以外に、多層盛り溶接した際、溶接金属内に極めて微少な割れが発生し、健全な溶接継手が得られないという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、凝固割れは勿論、溶接金属が多層盛り溶接された溶接金属であっても、その内部に微少な割れを有せず、しかも硫酸環境下で良好な耐食性を示す耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手と、この溶接継手を得るのに用いて好適な溶接材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記(1)の耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手と、下記(2)の溶接材料にある。

【0011】(1)質量%で、C:0.08%以下、M

$$Si \leq 0.15 (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.25 \quad \dots \quad (1)$$

$$Cu \leq 1.5 (Nb + Ta + Ti + Zr) + 4.0 \quad \dots \quad (2)$$

$$S \leq 0.0015 (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.003 \quad \dots \quad (3)$$

$$Ni + Co + 2Cu \geq 25 \quad \dots \quad (4)$$

ここで、上記(1)～(4)式中の元素記号は、溶接金属中の各元素の含有量(質量%)を意味する。

【0013】(2)質量%で、C:0.08%以下、Si:2%以下、Mn:3%以下、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Ni:4～75%、Cr:15～30%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O(酸素):0.1%以下、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの少なくとも1種以上を合計で0.1～5%、

$$Ni + Co + 2Cu \geq 25 \quad \dots \quad (4)$$

ここで、(4)式中の元素記号は、溶接材料中の各元素の含有量(質量%)を意味する。

【0015】上記(1)の本発明のオーステナイト鋼溶接継手は、その母材が以下に示す化学組成を有するオーステナイト鋼であることが好ましい。すなわち、そのオーステナイト鋼は、質量%で、C:0.08%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:10～30%、Cr:10～30%、Cu:2～10%、Mo:1～6%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O(酸素):0.1%以下、V:0～0.25%、B:0～0.01%、Ca:0～0.01%、Mg:0～0.01%、REM:0～0.01%を含み、残部が実質的にFeからなるオーステナイト鋼である。

【0016】上記の本発明は、以下に述べる知見に基づいて完成させた。

【0017】Cuを含むオーステナイト鋼からなる母材を、母材と同じ化学組成を有する溶接材料を用いて多層盛り溶接すると、溶接金属中に微細な割れが発生することは前述した通りである。

【0018】そして、上記の微細な割れは、結晶粒界に

n:3%以下、P:0.02%以下、Ni:4～75%、Cr:15～30%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O(酸素):0.1%以下、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの少なくとも1種以上を合計で0.1～5%、MoまたはWのいずれか一方または両方を合計で0～20%、Co:0～5%、V:0～0.25%、B:0～0.01%、Ca:0～0.01%、Mg:0～0.01%、REM:0～0.01%を含み、さらに下記の(1)式を満たすSi、0～8%で、かつ下記の(2)式を満たすCu、下記の(3)式を満たすSを含有し、残部が実質的にFeからなり、Ni、CoおよびCuの合計含有量が下記の(4)式を満たす化学組成からなる溶接金属部を有する耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手。

【0012】

MoまたはWのいずれか一方または両方を合計で0～20%、Co:0～5%、Cu:0～8%、V:0～0.25%、B:0～0.01%、Ca:0～0.01%、Mg:0～0.01%、REM:0～0.01%を含み、残部が実質的にFeからなり、Ni、CoおよびCuの合計含有量が下記の(4)式を満たす化学組成からなる溶接材料。

【0014】

発生しており、次の2つに分類される。すなわち、その1つはSi、Cが顕著に濃化している結晶粒界部分の再熱割れであり、他の1つはS、Cuが顕著に濃化している結晶粒界部分の再熱割れである。

【0019】前者の割れは、その破面に溶融痕が認められ、結晶粒界に偏析したSi、Cが次パスの熱サイクルによってマトリックスのFeと結合して低融点生成物を形成し、これが溶融するためである。また、後者の割れは、その破面が粒界であり、S、Cuの偏析によって粒界の固着力が低下するためである。

【0020】上記2種類の割れ発生は、必須成分として、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの1種以上を添加すれば、防ぐことができる。

【0021】すなわち、Nb、Ta、TiおよびZrは、いずれもCとの親和力が極めて強く、CをMC(MはNb、Ta、Ti、Zr)として固定する。また、これらの元素は、Sを含んだ酸化物(例えば、Nb(S、O))を生成し、Sを固定するほか、凝固中にラメラ状の炭化物を粒界に晶出させ、結晶粒界の形状を複雑にする。

【0022】その結果、前者の割れは、前記の低融点生

成物の形成量が大幅に減少するために発生しなくなり、後者の割れは、Sを含んだ酸化物が結晶粒界の固着力低下を防ぐのに加えて、複雑化した結晶粒界にはSやCuが分散偏析するために発生しなくなる。

【0023】ただし、上記の効果は、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの1種以上を合計で0.1~5%含有させる一方、その合計含有量をA%とした時、Si含有量を $(0.15 \times A + 0.25)$ %以下、Cu含有量を $(1.5 \times A + 4.0)$ %以下、S含有量を $(0.0015 \times A + 0.003)$ %以下にした場合に限って得られることを知見した。

【0024】また、溶接金属は、前述したように、凝固偏析などが生じやすく、凝固ままの組織で利用されるため、母材に比べて耐食性が劣る。しかし、Ni、CoおよびCuの合計含有量 $(Ni + Co + 2Cu)$ が25%以上であれば、硫酸の濃度が70%というような高濃度の硫酸環境下での耐食性、すなわち耐硫酸腐食性の確保が可能なることを知見した。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明のオーステナイト鋼溶接継手および溶接材料について詳細に説明する。なお、以下において、「%」は「質量%」を意味する。

【0026】まず、溶接金属の化学組成を前記のように定めた理由について説明する。

【0027】C: 0.08%以下

Cはマトリックスであるオーステナイト相を安定にする元素である。しかし、過剰に添加すると溶接熱サイクルによりCr炭化物を生成し、耐食性の劣化を招くとともに強度低下の原因になる。さらに、Cは粒界に偏析したSiおよびマトリックス中のFeと反応して低融点化合物を生成し、再熱割れ感受性を増大させる。このため、C含有量は0.08%以下とする。好ましい上限は0.05%である。なお、C含有量はできる限り低い方が好ましいが、極度の低減はコスト上昇を招くので、その下限は0.005%程度でもよい。

【0028】Si: $\{0.15 \times (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.25\}$ %以下

Siは脱酸剤として添加されるが、溶接金属の凝固時に結晶粒界に偏析し、CおよびマトリックスのFeと反応して低融点化合物を生成し、多層溶接時の再熱割れの原因となる。この再熱割れ感受性は、後述するNb、Ta、TiおよびZrのうちの1種以上を添加してCを固定すれば低下するが、Si含有量が $\{0.15 \times (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.25\}$ %を超えると、十分な耐再熱割れ性が確保されない。このため、Si含有量は $\{0.15 \times (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.25\}$ %以下とする。なお、Si含有量は低ければ低いほどよく、脱酸に十分なAlやMn等を含む場合には必ずしも添加する必要はないが、脱酸効果を得る必要がある場合には0.02%程度以上含有させるのがよい。

【0029】Mn: 3%以下

Mnは脱酸剤として添加され、マトリックスであるオーステナイト相を安定にする。しかし、余り過剰に添加すると高温かつ長時間の使用中に金属間化合物の生成を促進し、脆化を招く。このため、Mn含有量は3%以下とする。好ましい上限は2%である。なお、下限は特に定める必要はない。また、Mnは、他の元素(Si、Al)によって脱酸が十分に行われる場合には、無添加でもよい。

【0030】P: 0.02%以下

Pは不可避不純物であり、溶接の際、溶接金属の凝固時に最終凝固部に偏析し、残留液相の融点を低下させ、凝固割れを発生させる。このため、P含有量は0.02%以下とする。好ましい上限は0.015%である。なお、P含有量は製造コストに問題がない限り低ければ低いほどよい。

【0031】S: $\{0.0015 \times (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.003\}$ 以下

Sは上記のPと同様の不可避不純物であり、溶接の際、溶接金属の凝固時に低融点の共晶物を形成し凝固割れを発生させるとともに、結晶粒界に偏析して粒界の固着力を低下させ、再熱割れ発生の原因となる。この再熱割れ感受性は、上記のSiの場合と同様に、後述するNb、Ta、TiおよびZrのうちの1種以上を添加してSを含む酸化物を形成させてSを固定すれば低下するが、S含有量が $\{0.0015 \times (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.003\}$ %を超えると、十分な耐再熱割れ性が確保されない。このため、S含有量は $\{0.0015 \times (Nb + Ta + Ti + Zr) + 0.003\}$ %以下とする。なお、S含有量は製造コストに問題がない限り低ければ低いほどよい。

【0032】Ni: 4~75%

Niはマトリックスであるオーステナイト相を安定化させるとともに、高濃度の硫酸を含んだ環境中での耐食性を確保するために必須の元素である。十分な耐食性を確保するためには、Niと同様に硫酸環境での耐食性を向上させるのに有効な後述するCo量と2倍のCu量との合計含有量で25%以上が必要である。しかし、過剰な添加は、溶接割れ感受性を高めるとともに、Niは高価な元素であるためにコスト上昇を招く。このため、Ni含有量は4~75%とする。

【0033】Cr: 15~30%

Crは高温での耐酸化性および耐食性の確保のために有効な元素であり、高濃度の硫酸を含んだ環境中での耐食性を確保するためには必須の元素である。十分な耐酸化性および耐食性を確保するためには、15%以上が必要である。しかし、過剰の添加はかえって耐食性を劣化させるとともに、加工性を著しく劣化させる。このため、Cr含有量は15~30%とする。なお、好ましい上限は25%である。

【0034】Nb、Ta、Ti、Zr：1種以上を合計で0.1～5%

これらの元素は本発明において最も重要な元素であり、溶接金属中のCを炭化物として固定し、また、Sを含む酸化物を形成して結晶粒界の固着力を向上させるほか、炭化物を晶出して結晶粒界の形状を複雑にし、S、Cuの結晶粒界偏析を分散させて多層盛り溶接時の再熱割れを防止する。その効果を得るためには、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの1種以上を最低でも合計で0.1%含有させる必要がある。しかし、合計で5%を超える過剰の添加は炭化物の粗大化を招き、靱性の劣化を招くとともに、加工性を劣化させる。このため、これらの元素の含有量は1種以上を合計で0.1～5%とする。なお、好ましい上限は4.5である。

【0035】Al：0.5%以下

Alは脱酸剤として添加されるが、多量に含まれると溶接中にスラグを生成して溶接金属の湯流れおよび溶接ビードの均一性を劣化させ、溶接施工性を著しく低下させる。また、裏波形成する溶接条件領域を狭くする。このため、Al含有量は0.5%以下とする必要がある。好ましい上限は0.3%、より好ましい上限は0.2%である。

【0036】N：0.1%以下

Nは強度確保に有効な元素であるが、多量に含まれると高温かつ長時間の使用中に多量の窒化物を析出させて脆化の原因となる。このため、N含有量は0.1%以下とする。好ましい上限は0.08%、より好ましい上限は0.06%である。

【0037】O（酸素）：0.1%以下

Oは不可避不純物であり、多量に含まれると清浄度が著しく劣化し、脆化を招く。このため、O含有量は0.1%以下とする。好ましい上限は0.08%、より好ましい上限は0.06%である。

【0038】Cu：8%以下で、かつ

$\{1.5 \times (\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Zr}) + 4.0\}$ %以下

Cuは添加しなくてもよいが、添加すれば高濃度の硫酸環境での耐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果は0.5%以上で顕著になるが、8%を超えて含有させると、最終凝固する液相の融点を低下させ、凝固割れを発生させる。また、Cuは凝固時に結晶粒界に偏析して粒界の固着力を低下させ、多層溶接時の再熱割れを招く。この再熱割れ感受性は、上記したように、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの1種以上の添加による結晶粒界の複雑化効果によってCuの粒界偏析が分散されるので低下するが、Cu含有量が $\{1.5 \times (\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Zr}) + 4.0\}$ %を超えると、十分な耐再熱割れ性が確保されない。このため、添加する場合のCu含有量は、8%以下で、かつ $\{1.5 \times (\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Zr}) + 4.0\}$ %以下とするのがよい。

【0039】Mo、W：1種以上を合計で20%以下
これらの元素は添加しなくてもよいが、添加すれば高濃度の硫酸環境での耐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果はいずれか一方または両方の合計含有量1%以上で顕著になる。しかし、その合計含有量が20%を超えるとその効果が飽和するばかりか、かえって使用中に炭化物や金属間化合物の生成を招き、耐食性および靱性劣化の原因となる。このため、添加する場合のこれらの元素の含有量は合計で20%以下とするのがよい。

【0040】Co：5%以下

Coは添加しなくてもよいが、添加すれば前記のNiと同様にオーステナイト相を安定化させるとともに、高濃度の硫酸環境での耐食性を向上させるのに有効な元素であり、その効果は0.5%以上で顕著になる。しかし、Coは前記のNiに比べ非常に高価な元素で、多量添加はコスト上昇を招く。このため、添加する場合のCo含有量は5%以下とするのがよい。好ましい上限は4.5%、より好ましい上限は4%である。

【0041】V：0.25%以下

Vは添加しなくてもよいが、添加すれば高温強度を向上させるのに有効な元素であり、その効果は0.05%以上で顕著になる。しかし、過剰な添加は多量の炭窒化物を析出させ、靱性の低下を招く。このため、添加する場合のV含有量は0.25%以下とするのがよい。

【0042】B：0.01%以下

Bは添加しなくてもよいが、添加すれば結晶粒界に偏析して粒界の強度を向上させ、再熱割れ感受性を低下させる効果を有する元素であり、その効果は0.0005%以上で顕著になる。しかし、過剰な添加は逆に溶接時の凝固割れを助長する。このため、添加する場合のB含有量は0.01%以下とするのがよい。好ましい上限は0.009%、より好ましい上限は0.008%である。

【0043】Ca：0.01%以下

Caは添加しなくてもよいが、添加すればSとの親和力が強く、硫化物を形成してSを固定し、耐再熱割れ性を高める効果を有する元素であり、その効果は0.0005%以上で顕著になる。しかし、過剰な添加は介在物を増加させ、清浄度を劣化させる。このため、添加する場合のCa含有量は0.01%以下とするのがよい。好ましい上限は0.009%、より好ましい上限は0.008%である。

【0044】Mg：0.01%以下

Mgは添加しなくてもよいが、添加すれば上記のCaと同様にSとの親和力が強く、硫化物を形成してSを固定し、耐再熱割れ性を高める効果を有する元素であり、その効果は0.0005%以上で顕著になる。しかし、過剰な添加は介在物を増加させ、清浄度を劣化させる。このため、添加する場合のMg含有量は0.01%以下と

するのがよい。好ましい上限は0.009%、より好ましい上限は0.008%である。

【0045】REM:0.01%以下

REMは添加しなくてもよいが、添加すればSとの親和力が強く、高融点の硫化物を生成して結晶粒界に偏析するS量を低減し、再熱割れ感受性を低下させる効果を有する元素であり、その効果は0.0005%以上で顕著になる。しかし、過剰な添加は介在物を増加させて清浄度を損ない、かえって耐食性を劣化させるとともに、靱性低下を招く。このため、添加する場合のREM含有量は0.01%以下とするのがよい。好ましい上限は0.009%、より好ましい上限は0.008%である。

【0046】上記の化学組成を有する溶接金属を備えた本発明のオーステナイト鋼溶接継手を構成する母材のオーステナイト鋼には、下記の化学組成を有するオーステナイト鋼を用いるのが好ましい。

【0047】すなわち、そのオーステナイト鋼は、質量%で、C:0.08%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:10~30%、Cr:10~30%、Cu:2~10%、Mo:1~6%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O:0.1%以下、B:0~0.01%、Ca:0~0.01%、Mg:0~0.01%、REM:0~0.01%を含み、残部が実質的にFeからなるオーステナイト鋼であり、その理由は次の通りである。

【0048】Cはその含有量が0.08%を超えると、特に溶接熱影響部においてCr炭化物が生成して所望の耐食性が確保できなくなるので、0.08%以下が好ましい。

【0049】Siはその含有量が1%を超えると希釈によって溶接金属中のSi含有量が多くなり、溶接金属の再熱割れ感受性が高くなるので、1%以下が好ましい。

【0050】Mnは脱酸剤として添加されるが、極端に過剰添加すると、高温での使用中に金属間化合物を生成し、脆化を招くので、2%以下が好ましい。

【0051】Pはその含有量が0.05%を超えると希釈によって溶接金属中のP含有量が多くなり、凝固割れ感受性が高めるので、0.05%以下が好ましい。

【0052】Sはその含有量が0.01%を超えると希釈によって溶接金属中のS含有量が多くなり、溶接金属の再熱割れ感受性が高くなるので、0.01%以下が好ましい。

【0053】Niはその含有量が10%未満であるとオーステナイト相が不安定になり、逆に30%を超えると製造コストの増大を招くので、10~30%が好ましい。

【0054】Crはその含有量が10%未満であると耐食性が不十分になり、逆に30%を超えると加工性が著しく劣化するとともに、溶接熱影響部や高温での使用中

に多量の炭化物の析出を招き、靱性を低下させるので、10~30%が好ましい。

【0055】Cuはその含有量が2%未満であると高濃度の硫酸環境下での耐食性が不芳になり、逆に10%を超えると加工性が著しく劣化するので、2~10%が好ましい。

【0056】Moはその含有量が1%未満であると高濃度の硫酸環境下での耐食性が不芳になり、逆に6%を超えると溶接熱サイクルや高温での使用中に多量の炭化物や金属間化合物の生成を招き、靱性を低下させるので、1~6%が好ましい。

【0057】Al、NおよびO(酸素)は、溶接金属の場合と同様の理由により、Alについては0.5%以下、NとOについてはいずれも0.1%以下であることが好ましい。

【0058】Bは含まなくてもよいが、含む場合、その含有量が0.01%超であると希釈によっては溶接金属中のB含有量が多くなり、溶接金属の凝固割れ感受性が高くなるので、含む場合のB含有量は0.01%以下であることが好ましい。

【0059】Ca、MgおよびREMは、いずれも含まなくてもよいが、含む場合、いずれの元素もその含有量が0.01%超であると介在物が増加して清浄度を損なうので、含む場合のこれら元素の含有量はいずれの元素も0.01%以下であることが好ましい。

【0060】なお、含む場合のB、Ca、MgおよびREMは熱間加工性を向上させる。また、REMについては、溶接金属中に希釈された際、高融点の硫化物を形成して結晶粒界へのS偏析を抑制し、溶接金属の再熱割れ感受性を低下させる。

【0061】また、本発明のオーステナイト鋼溶接継手を構成する上記の化学組成を有する溶接金属を得るために用いて好適な溶接材料は、下記の化学組成を有する溶接材料である。

【0062】すなわち、その溶接材料は、質量%で、C:0.08%以下、Si:2%以下、Mn:3%以下、P:0.02%以下、S:0.02%以下、Ni:4~75%、Cr:15~30%、Al:0.5%以下、N:0.1%以下、O:0.1%以下、Nb、Ta、TiおよびZrのうちの少なくとも1種以上を合計で0.1~5%、MoまたはWのいずれか一方または両方を合計で0~20%、Co:0~5%、Cu:0~8%、V:0~0.25%、B:0~0.01%、Ca:0~0.01%、Mg:0~0.01%、REM:0~0.01%を含み、残部が実質的にFeからなり、Ni、CoおよびCuの合計含有量が式「 $Ni + Co + 2Cu \geq 25$ 」を満たす化学組成からなる溶接材料であり、その理由は次の通りである。

【0063】C含有量は、溶接金属に十分な性能を与えるためには0.08%以下であることが好ましい。

【0064】Siはその含有量が2%を超えると溶接材料製造時の熱間加工性を著しく劣化させるとともに、溶接金属中のSi含有量を増大させて再熱割れ感受性を増大させるので、2%以下であることが好ましい。

【0065】Mnはその含有量が3%を超えると溶接材料製造時の熱間加工性を劣化させるとともに、溶接時に多量のヒュームの発生を招くので、3%以下であることが好ましい。

【0066】P含有量は、溶接金属の場合と同様の理由により、0.02%以下であることが好ましい。

【0067】Sはその含有量が0.02%を超えると溶接材料製造時の熱間加工性を劣化させるとともに、溶接金属中のS含有量を増大させて凝固割れ感受性および再熱割れ感受性を増大させるので、2%以下であることが好ましい。

【0068】Ni含有量は、溶接金属の場合と同様の理由により、4~75%で、かつ式「 $Ni + Co + 2Cu \geq 25$ 」を満たす量であることが好ましい。

【0069】Cr含有量は、溶接金属に十分な耐再熱割れ性を与えるためには10~30%であることが好ましい。

【0070】Nb、Ta、TiおよびZrは必須成分として1種以上を含有させるが、その含有量は、溶接金属に十分な耐再熱割れ性を与えるためには合計で0.1~5%であることが好ましい。

【0071】Al、NおよびO(酸素)の各含有量は、溶接金属の場合と同様の理由により、Alについては0.5%以下、NとOについてはいずれも0.1%以下であることが好ましい。

【0072】Cuは含まなくてもよいが、含む場合、その含有量が8%超であると溶接材料製造時の熱間加工性を著しく低下させるので、含む場合の含有量は8%以下であることが好ましい。

【0073】Mo、Wは含まなくてもよいが、いずれか一方または両方を含む場合の含有量は、溶接金属に必要な性能を与えるためには合計で20%以下であることが

好ましい。

【0074】Coは含まなくてもよいが、含む場合の含有量は、溶接金属に必要な性能を与えるためには5%以下であることが好ましい。

【0075】Vは含まなくてもよいが、含む場合の含有量は、溶接金属に必要な性能を与えるためには0.25%以下であることが好ましい。

【0076】Bは含まなくてもよいが、含む場合の含有量は、溶接金属に必要な性能を与えるためには0.01%以下であることが好ましい。

【0077】Ca、MgおよびREMは、いずれも含まなくてもよいが、含む場合の各元素の含有量は、溶接金属に必要な性能を与えるためにはいずれの元素も0.01%以下であることが好ましい。

【0078】なお、含む場合の上記のB、Ca、MgおよびREMは熱間加工性を向上させる。また、REMについては、高融点の硫化物を形成して結晶粒界へのS偏析を抑制し、溶接金属の再熱割れ感受性を低下させる。

【0079】本発明になる上記の溶接継手は、その溶接金属が本発明で規程する化学組成を有するものでありさえすれば、TIG法やMIG法に代表されるガスシールドアーク溶接法、被覆アーク溶接法および潜弧溶接法などの溶接方法による影響はなく、いずれの溶接方法によって製造した場合でも、十分な耐溶接割れ性および耐硫酸腐食性を示す。

【0080】また、上記の各溶接方法によって本発明になる上記の溶接継手を製造する場合の溶接条件には特別な条件はない。

【0081】

【実施例】表1に示す化学組成を有する板厚12mmの母材鋼板を準備した。この母材鋼板は、硫酸濃度が70%の液温100℃の硫酸溶液中に8時間浸漬した場合における単位面積当たりの腐食速度が $2.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 以下である。

【0082】

【表1】

化 学 組 成 (質量%)								
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Cr	
0.02	0.50	0.96	0.020	0.005	15.12	4.82	17.96	

No	Al	N	O	B	Ca
2.60	0.018	0.018	0.008	0.003	0.003

注) 残部は実質的にFeである。

【0083】また、表2と表3に示す化学組成を有し、No. A4以外は外径が1.2mmの12種類の溶接材料(溶接ワイヤ)を準備した。なお、No. A4の溶接材料は、外径4mmの溶接ワイヤの外周に、金属炭酸塩、金

属弗化物、Si化合物、Ti化合物および金属粉末からなる被覆材を塗布した被覆アーク溶接棒である。

【0084】

【表2】

表 2

No	化 学 組 成 (質量%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	Ta	Ti	Zr
A1	0.04	0.28	1.20	0.017	0.004	70.32	18.13	0.01	1.56	0.33	—	—
A2	0.06	0.36	0.84	0.015	0.002	64.12	21.36	0.01	3.13	—	0.96	—
A3	0.05	0.15	0.86	0.020	0.002	54.21	17.35	0.01	0.12	—	—	0.08
A4	0.03	0.23	0.54	0.009	0.004	72.11	15.63	1.05	—	1.03	—	—
A5	0.05	0.15	1.08	0.011	0.001	49.16	21.33	0.03	0.18	—	—	—
A6	0.06	0.20	0.75	0.010	0.003	31.18	20.18	—	2.02	—	—	—
B1	0.04	0.16	1.56	0.018	0.003	43.16	18.71	2.21	—	—	—	0.08
B2	0.04	1.24	0.48	0.013	0.001	85.23	12.36	0.01	—	—	0.26	—
B3	0.02	0.21	0.96	0.014	0.016	70.02	17.36	4.87	—	0.56	0.08	0.12
B4	0.03	0.56	0.44	0.015	0.003	80.32	20.13	3.54	7.41	—	—	—
B5	0.03	0.33	1.03	0.018	0.003	55.13	18.12	10.16	2.08	—	—	0.81
B6	0.05	0.22	0.84	0.011	0.002	17.26	22.65	0.03	1.08	0.11	—	—

【0085】

【表3】

表 3 (表2の続き)

No	化 学 組 成 (質量%)										
	Al	N	O	Mo	W	Co	V	B	Ca	Mg	REM
A1	0.016	0.010	0.011	0.15	—	—	—	—	—	—	—
A2	0.012	0.008	0.009	5.42	—	—	—	0.003	—	—	—
A3	0.008	0.006	0.012	—	3.11	2.01	0.18	—	—	—	—
A4	—	—	—	2.13	—	—	—	—	—	0.003	0.005
A5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A6	0.005	0.008	0.010	—	—	—	—	—	—	—	—
B1	—	—	—	5.64	—	0.89	—	0.008	—	—	—
B2	—	—	—	—	4.01	—	0.21	—	—	—	—
B3	0.008	0.008	0.009	0.98	—	—	—	—	0.005	—	—
B4	0.007	0.008	0.009	—	—	—	—	—	—	—	—
B5	0.009	0.009	0.004	1.98	—	—	—	—	—	—	—
B6	0.008	0.005	0.006	1.02	—	0.16	—	—	—	0.004	—

注) 残部は実質的にFeである。

【0086】再熱割れ試験は、次の方法で行った。上記の母材鋼板から長辺が100mm、短辺が50mmで、一方の長辺に開先角度30°、ルートフェイス高さ1mmの開先加工を施した溶接試験片を採取して図1に示す拘束溶接試験に供し、その突き合わせ部を準備した溶接材料と、TIG溶接法、MIG溶接および被覆アーク溶接(SMAW)法を用いて種々の組み合わせで多層盛り溶接を行った。この拘束溶接試験においては、溶接試験片1、1の突き合わせ部を除く他の3辺が予め基板2に拘束溶接3されて固定されているために、突き合わせ部の溶接時に熱応力が生じ、その突き合わせ溶接部4に割れが発生しやすい。

【0087】溶接施工後、溶接金属部が中央部に位置するマイクロ試験片、厚さ5mm、幅15mm、長さ100mmの側曲げ試験片、ノッチが溶接金属部に形成されたJIS Z2202に規定されるシャルピー衝撃4号試験片および耐食性試験片を採取し、次の各試験に供した。

【0088】マイクロ試験は、採取した試験片をバフ研磨した後、光学顕微鏡を用いて400倍の倍率にて溶接金属部を全て観察し、再熱割れ発生の有無を観察した。また、側曲げ試験は、母材板厚の2倍の曲げ半径24mm

で180°曲げを行い、溶接金属での凝固割れの有無を調べた。そして、再熱割れおよび凝固割れともに認められなかったものを合格「○」、それ以外のものを不合格「×」とした。

【0089】そして、上記2つの試験結果が合格であったものについてのみシャルピー衝撃試験と耐食性試験を行った。シャルピー衝撃試験は0℃で行い、吸収エネルギーが50J以上のものを合格「○」、50J未満のものを不合格「×」とした。

【0090】一方、耐食性試験は、硫酸濃度70%、液温100℃の硫酸水溶液中に8時間浸漬した際の腐食減量を測定し、その腐食速度が母材と同等の2.0g/m²・hr以下のものを合格「○」、2.0g/m²・hr超のものを不合格「×」とした。

【0091】表4と表5は、上記の拘束溶接試験において得られた溶接継手を構成する溶接金属の化学組成の分析結果を示し、上記各試験の結果も併せて示す。なお、表4の溶接方法欄中の「MIGH」は高希釈のMIG溶接であることを示す。

【0092】

【表4】

表 4

区分	試番	溶接材料	溶接方法	化 学 組 成 (質量%)														
				C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	Ta	Ti	Zr	Al	N	O
本発明例	1	A1	TIG	0.03	0.35	1.12	0.018	0.004	52.66	18.08	1.49	1.06	0.22	—	—	0.017	0.013	0.010
	2	A2	MIG	0.05	0.40	0.87	0.016	0.003	51.38	20.48	1.21	2.32	—	0.71	—	0.014	0.011	0.009
	3	A3	TIG	0.04	0.27	0.96	0.020	0.003	41.31	17.55	1.53	0.08	—	—	0.05	0.011	0.010	0.011
	4	A4	SMAW	0.03	0.30	0.65	0.012	0.004	56.72	18.26	2.01	—	0.75	—	—	0.005	0.005	0.020
	5	A5	TIG	0.04	0.24	1.05	0.013	0.002	40.31	20.45	1.22	0.13	—	—	—	0.005	0.005	0.002
	6	A6	TIG	0.04	0.33	0.80	0.014	0.004	25.78	19.66	2.11	0.98	—	—	—	0.011	0.011	0.008
比較例	7	B1	MIG	0.04	0.23	1.43	0.017	0.003	36.99	18.55	2.74	—	—	—	0.06	0.004	0.004	0.002
	8	B2	TIG	0.03	*1.02	0.62	0.015	0.002	50.20	*14.04	1.39	—	—	0.18	—	0.005	0.005	0.002
	9	B3	TIG	0.02	0.31	0.96	0.016	*0.012	50.28	17.58	4.65	—	0.36	0.05	0.08	0.012	0.012	0.009
	10	B4	TIG	0.03	0.54	0.59	0.016	0.004	47.21	19.50	3.85	5.26	—	—	—	0.010	0.011	0.009
	11	B5	TIG	0.03	0.37	1.01	0.018	0.004	45.13	18.08	*8.78	1.56	—	—	0.61	0.011	0.011	0.005
	12	B6	TIG	0.04	0.30	0.87	0.014	0.003	16.64	21.29	1.36	0.77	0.08	—	—	0.009	0.009	0.007
	13	A3	MIG	0.03	*0.35	0.96	0.020	*0.004	32.32	17.69	2.59	0.05	—	—	0.04	0.014	0.013	0.010

注1) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0093】

【表5】

表 5 (表4の続き)

区分	試番	化 学 組 成 (質量%)												割れ性	耐食性	Eo℃ (J)
		Mo	W	Co	V	B	Ca	Mg	REN	①	②	③	④			
本発明例	1	0.93	—	—	—	0.001	0.001	—	—	1.28	55.64	0.44	5.92	0.0049	○	171
	2	4.69	—	—	—	0.003	0.001	—	—	3.03	53.80	0.70	8.545	0.0075	○	186
	3	0.86	2.08	1.35	0.12	0.001	0.001	—	—	0.13	45.72	0.27	4.195	0.0032	○	183
	4	2.26	—	—	—	0.001	0.001	0.002	0.004	0.75	60.74	0.36	5.125	0.0041	○	169
	5	0.88	—	—	—	0.001	0.001	—	—	0.13	42.75	0.27	4.195	0.0032	○	170
	6	1.28	—	—	—	0.001	0.001	—	—	0.98	27.89	0.40	5.47	0.0047	○	181
比較例	7	4.97	—	0.69	—	0.005	0.001	—	—	*0.08	43.16	0.26	4.09	0.0031	×	—
	8	0.78	2.81	—	0.15	0.001	0.001	—	—	0.18	52.88	0.28	4.27	0.0033	×	—
	9	1.56	—	—	—	0.001	0.004	—	—	0.49	59.56	0.32	4.735	0.0037	×	—
	10	0.75	—	—	—	0.001	0.001	—	—	*5.26	54.91	1.04	11.89	0.0109	○	45
	11	2.14	—	—	—	0.001	0.001	—	—	2.17	62.69	0.58	7.255	0.0063	×	—
	12	1.48	—	0.11	—	0.001	0.001	0.003	—	0.85	*19.47	0.38	5.275	0.0043	○	166
	13	1.48	1.37	0.88	0.08	0.002	0.002	—	—	*0.09	38.38	0.26	4.135	0.0031	×	—

注1) 化学組成欄の①は式「Nb+Ta+Ti+Zr」による計算値、

②は(4) 式の左辺「Ni+Co+2Cu」による計算値、

③は(1) 式の右辺「0.15(Nb+Ta+Ti+Zr)+0.25」による計算値、

④は(2) 式の右辺「1.5(Nb+Ta+Ti+Zr)+4.0」による計算値、

⑤は(3) 式の右辺「0.0015(Nb+Ta+Ti+Zr)+0.003」による計算値である。

注2) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0094】表4と表5より明らかなように、溶接金属の化学組成が本発明で規定する範囲内である本発明例の溶接継手(試番1～6)は、耐割れ性(凝固割れ、再熱割れ)、耐食性および靱性とも良好であった。

【0095】これに対し、溶接金属の化学成分が本発明で規定する範囲を外れる比較例の溶接継手(試番7～13)のうち、試番7は、Nb、Ta、TiおよびZrの合計含有量が少ないために、再熱割れ防止の効果が得られず、再熱割れが発生した。試番8と試番9は、それぞれSi含有量、S含有量が多すぎるために、再熱割れが発生した。試番10は耐割れ性および耐食性は良好であ

るものの、Nb、Ta、TiおよびZrの合計含有量が多すぎるために、溶接金属の靱性が悪かった。

【0096】また、試番12は、Ni、CoおよびCuの合計含有量が少なすぎるために、耐食性が悪かった。試番13は、SiとSの含有量自体は低いものの、Nb、Ta、TiおよびZrの合計含有量が少なすぎ、結果としてSiとSの含有量が多すぎたために、再熱割れが発生した。

【0097】

【発明の効果】本発明の溶接継手は広範な溶接条件下で優れた耐割れ性、耐食性および靱性を有し、高濃度の硫

酸環境下でも何らの問題もなく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】再熱割れ試験の試験方法を示す図で、同図
(a) は平面図、同図 (b) は横断面図である。

【符号の説明】

- 1 : 溶接試験片、
- 2 : 基板、
- 3 : 拘束溶接、
- 4 : 突き合わせ溶接部。

【図1】

